

PEMBUATAN KARBOKSIMETIL SELULOSA DARI LIMBAH TONGKOL JAGUNG UNTUK PENGENTAL PADA PROSES PENCAPAN TEKSTIL

PRODUCING OF CARBOXYMETHYL CELLULOSE FROM CORN COBS WASTE FOR THICKENER OF TEXTILE PRINTING PROCESS

Oleh : Rifaida Eriningsih, Rizka Yulina, Theresia Mutia

Balai Besar Tekstil

Jalan Jenderal A. Yani 390 Bandung, phone 62-22-7206214

E-mail : texirdti@bdg.centrin.net.id

Tulisan diterima : 24 Oktober 2011, Selesai diperiksa : 6 Desember 2011

ABSTRAK

Limbah pertanian, antara lain tongkol jagung sampai saat ini belum dimanfaatkan secara optimal. Untuk itu dilakukan penelitian dengan tujuan menaikkan nilai tambah limbah tersebut melalui proses karboksimetilasi, sehingga dihasilkan produk, yaitu karboksimetil selulosa (CMC) yang dapat digunakan sebagai pengental pada proses pencapan tekstil. Penelitian dilakukan melalui beberapa tahapan proses, meliputi pemurnian awal, delignifikasi, alkalisasi, karboksimetilasi, pemurnian CMC, penetralan dan pengeringan. Reaksi karboksimetilasi yang terjadi dapat diketahui melalui analisa dengan spektra FTIR yang menunjukkan adanya gugus fungsi C=O.

Percobaan dilakukan dengan 4 (empat) variasi proses, dan kondisi optimal dicapai pada Variasi Proses IV, yaitu proses tanpa pemurnian awal dan delignifikasi yang menghasilkan derajat substitusi (DS) 0,55. Pada proses pencapan kain kapas dengan zat warna reaktif menggunakan kasa datar, digunakan CMC tongkol jagung tersebut dengan viskositas 1750 cps. Untuk mencapai viskositas tersebut diperlukan CMC 16,5%, sedangkan pembandingnya (CMC komersil) hanya 2,1%. Namun demikian memberikan kualitas pencapan yang cukup baik, yaitu tidak memberikan efek migrasi dan ketuaan warnanya terhadap CMC komersil relatif sama (rata - rata $E < 1$). Selain itu tahan luntur warnanya terhadap pencucian, gosokan, keringat dan sinar menunjukkan nilai baik dan kekakuan kainnya relatif sama dengan kain tanpa cap. Dengan demikian CMC hasil penelitian ini memenuhi persyaratan sebagai pengental untuk proses pencapan tersebut, karena tidak menodai kain putih, tidak berpengaruh terhadap warna dari zat warna yang digunakan dan mudah dihilangkan pada proses pencucian.

Kata kunci : Tongkol jagung, karboksimetilasi, viskositas, pencapan tekstil.

ABSTRACT

Waste of agro industries such as corn cobs have not been used optimally. For increasing added value of corn cobs, this research has been done through carboxymethylation process to produce carboxymethyl cellulose (CMC) which can be used as a thickener in textile printing process. Study has been done by several processes stage, i.e. initial purification, delignification, alkalization, carboxymethylation, purification of CMC, neutralizing and drying. The reaction of carboxymethylation that occurs can be determined by FTIR spectra which indicate the functional groups of C=O.

The stages of processes are carried out in 4 (four) variation and the optimal condition obtained on Variation IV which done without initial purification and delignification processes and resulting degree of substitution (DS) is 0.55. In flat screen printing process on cotton fabric with reactive dyes using the CMC corn cobs, its viscosity is 1750 cps. To get that viscosity value is needed 16.5% of CMC corn cobs, while its competitor (commercial CMC) is 2.1%. However the quality of printed fabric is good enough, which it does not show migration effect and has the same colour with commercial CMC (average of $E < 1$). Beside, colour fastness to washing, rubbing, perspiration and light are in a good value and the fabric stiffness is not different with original fabric. From those results known that CMC from corn cobs meets the requirement as a thickener for that printing process, because no stain on the white fabric, no shade effect to the dye used and also easily remove by washing process.

Key words : corn cobs, corboxymethylation, viscosity, textle printing

PENDAHULUAN

Jagung (*Zea mays L*) adalah salah satu tanaman pangan dunia yang penting selain padi dan gandum, dan merupakan salah satu bahan makanan

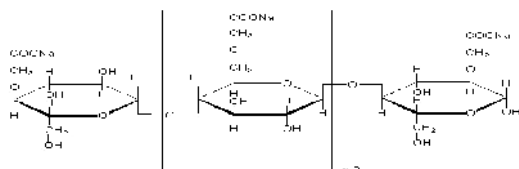
pokok utama. Indonesia merupakan satu di antara sepuluh besar negara penghasil jagung dunia dengan produksi sebesar 16 juta ton jagung per tahun, dan Jawa Timur saat ini merupakan produsen terbesar dengan produksi rata-rata 4 – 5 juta ton per tahun.¹

Buah jagung terdiri dari 30 % limbah berupa tongkol jagung yang biasanya hanya digunakan untuk bahan makanan ternak atau pengganti kayu bakar. Namun limbah tersebut mempunyai kandungan serat kasar sebesar 33 % dan kandungan proteinnya rendah.² Oleh karena itu kurang disukai ternak Ruminansia, sehingga banyak yang dibuang begitu saja antara lain pada perkebunan jagung di daerah Kabanjahe Sumatera Utara. Oleh karena itu tongkol jagung yang merupakan limbah lignoselulosa akan sangat bermanfaat apabila dapat digunakan secara tepat. Komposisi tongkol jagung disajikan pada Tabel 1.²

Tabel 1. Komposisi Kimia Tongkol Jagung

No.	Susunan Kimia	Banyaknya
1.	Selulosa	35 - 55%
2.	Hemiselulosa	25 - 35 %
3.	Lignin	20 - 30%
4.	Lain-lain	± 8 %

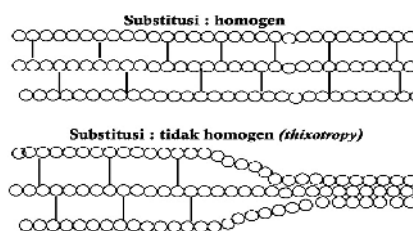
Karboksimetil selulosa (CMC) merupakan turunan dari selulosa yang dikarboksimetilasi, adalah eter polimer linier dengan gugus karboksimetil ($-\text{CH}_2\text{-COOH}$) yang terikat pada beberapa gugus OH dari monomer glukopiranos. Struktur CMC didasarkan pada $-(1\rightarrow4)\text{-D-glucopyranose}$ polymer dari selulosa. CMC berupa senyawa anion yang bersifat biodegradable, tidak berwarna, tidak berbau, tidak beracun, memiliki rentang pH sebesar 6,5 sampai 8,0 dan stabil pada rentang pH 2 – 10, serta larut dalam air.³ CMC sudah lama dikembangkan dan mempunyai fungsi sangat luas antara lain digunakan dalam berbagai industri seperti industri kertas, tekstil, deterjen, farmasi, kosmetik dan industri makanan. Derajat polimerisasi (DP) CMC menunjukkan daya pengentalnya, semakin panjang rantai molekulnya, maka larutannya semakin kental. Struktur molekul CMC disajikan pada Gambar 1.⁴



Gambar 1. Struktur Kimia CMC

Derajat substitusi (DS) dan berat molekul merupakan parameter daya guna CMC dan sangat bergantung pada pemilihan media reaksi sintesa dan tahapan proses. Derajat substitusi CMC adalah jumlah rata-rata gugus hidroksil dalam struktur selulosa yang disubstitusi oleh karboksimetil dan gugus natrium karboksimetil pada C-2, C-3 and C-6. Semakin tinggi DS akan menunjukkan kompatibilitasnya dengan komponen lain seperti garam atau pelarut lainnya dan berpengaruh pada viskositas. Beberapa faktor yang mempengaruhi DS antara lain adalah density, *thixotropy* dan higroskopis. *Thixotropy* adalah sifat dari gel atau cairan yang berbentuk kental (viscous), namun tidak

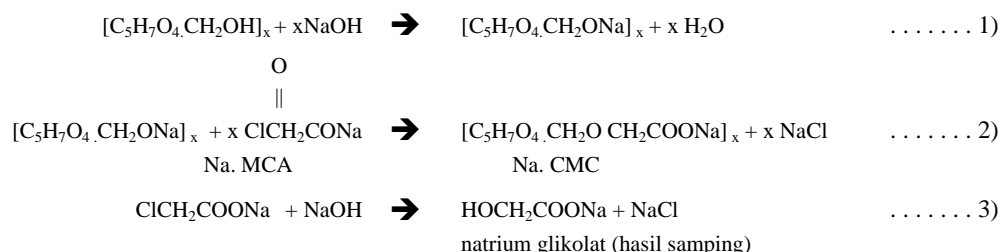
homogen. Hal ini terlihat bila dituangkan akan mengalir dengan tidak lancar pada kondisi normal, tetapi berkurang kekentalannya bila dikocok, diaduk atau dimampatkan. Adapun sifat higroskopis adalah kemampuan gel atau cairan untuk menarik molekul air dari lingkungannya, yang dicapai melalui absorpsi atau adsorpsi, sehingga sifat fisiknya akan berubah seperti peningkatan volume, sifat kaku, atau karakter fisik lainnya. Semakin meningkat densitas dan higroskopis CMC, maka DS nya akan semakin meningkat pula, namun DS akan berkurang dengan semakin meningkatnya sifat *thixotropy*. Sifat tersebut dapat digambarkan melalui keseragaman substitusi gugus karboksimetil sebagai berikut :⁵



Gambar 2. Sifat Homogenitas Larutan CMC (Efek *thixotropy*)

Dari tinjauan pustaka telah dilakukan penelitian pembuatan CMC dari bahan baku tempurung kelapa sawit yang masih mengandung minyak, sehingga proses awal yang dilakukan adalah dengan mengekstraksi minyaknya terlebih dahulu⁶, sedangkan tongkol jagung hampir tidak mengandung minyak ataupun wax. Penelitian lainnya adalah pembuatan CMC dari kulit durian yang diawali dengan proses pembuatan pulp.⁷ Pembuatan CMC dari bahan-bahan tersebut memerlukan beberapa tahapan proses diantaranya proses delignifikasi. Proses tersebut diperlukan untuk mendegradasi lignin agar kadar selulosa yang terkandung dalam bahan bakunya lebih murni. Adapun lignin merupakan polimer kompleks dan berbentuk serat-serat, secara kimia merupakan polimer dari fenilpropana yang dihubungkan melalui berbagai bentuk susunan senyawa karbon serta oleh ikatan eter. Lignin tersusun dari tiga tipe monomer yang memberikan bentuk molekul tiga dimensi, sehingga sangat sulit untuk didekomposisi menjadi senyawa-senyawa yang lebih sederhana.⁸ Namun dari hasil penelitian proses karboksimetilasi biji asam tidak dilakukan delignifikasi.⁹ Dalam penelitian tersebut substitusi gugus karboksimetil dalam struktur kimia pengental biji asam dimaksudkan untuk meningkatkan kualitasnya seperti peningkatan viskositas dan ketahanannya terhadap mikroorganisme.

Pada Gambar 3 disajikan reaksi karboksimetilasi pada pembentukan CMC yang diawali dengan reaksi selulosa dengan natrium hidroksida (proses alkalisasi) dan dilanjutkan dengan reaksi dengan natrium mononoklorasetat (Na.MCA). Selain pembentukan karboksimetil selulosa terjadi juga pembentukan produk samping dalam bentuk natrium glikolat yang jumlahnya dipengaruhi oleh optimalisasi reaksi CMC yang terbentuk.

Gambar 3. Reaksi Karboksimetilasi Selulosa.^{7,15}

Kegunaan pengental pada industri tekstil sangatlah luas, misalnya sebagai pengental pada pasta pencapan, bahan pengisi pada proses *coating*, bahan pengeras untuk kain keras (*interlining*), sebagai kanji pada proses penganjian dan lain-lain. Viskositas pasta cap bergantung pada proses pencapan, jenis dan bentuk bahan yang dicap ataupun jenis pengental. Pada pencapan dengan zat warna reaktif, pasta cap yang stabil diperoleh pada viskositas 1500-2500 cps dengan pengental berasal dari polisakarida.¹¹ Pengental untuk proses pencapan tekstil mempunyai persyaratan sebagai berikut :^{12,13}

- Bersifat hidrokoloid dan sebagai pelindung agar zat warna tidak mengendap saat pencapan berlangsung.
- Mempunyai daya rekat yang cukup, elastis dan memenuhi kriteria viskositas yang sesuai dan dapat diatur untuk proses pencapan.
- Tidak merusak serat maupun bereaksi dengan zat warna.
- Dapat mengikat air dengan baik dan mencegah migrasi serta difusi zat warna sekeliling motif pencapan.
- Tidak berwarna ataupun mewarnai kain.
- Mudah dihilangkan pada proses pencucian.
- Memberikan nilai warna yang baik dan ketajaman garis-garis motif.

Berdasarkan studi pustaka dan uraian di atas, maka dilakukan penelitian pembuatan CMC dari limbah tongkol jagung dengan proses dan perlakuan yang berbeda dengan penelitian sebelumnya, karena masing-masing bahan baku mempunyai kandungan kimia yang tidak sama serta pemanfaatannya yang berbeda pula. CMC tongkol jagung (CMC t.j) dalam penelitian ini dibuat untuk memenuhi persyaratan sebagai pengental pada proses pencapan tekstil yang dapat memberikan nilai tambah, disamping mengurangi polusi limbah padat. Proses karboksimetilasi limbah tongkol jagung yang kandungan selulosanya 35 - 55% merupakan modifikasi selulosa dengan mengkonversikan menjadi CMC melalui proses esterifikasi menggunakan natrium monoklorasetat dan natrium hidroksida. Dalam proses tersebut akan dilakukan variasi proses yang kemungkinan diperlukannya proses delignifikasi, karena kandungan lignin pada tongkol jagung relatif besar (20-30%), dimaksudkan agar reaksi karboksimetilasi lebih optimal. Selain itu dimungkinkan pula dilakukan proses pemurnian awal yang bertujuan untuk menghilangkan pigmen alam. Seperti diketahui bahwa jagung memiliki pigmen

berwarna kuning yang dihasilkan dari pigmen *xanthophylls* dan *karotenoid*, demikian pula dengan tongkol jagung walaupun kadarnya relatif lebih sedikit.¹⁰ Telah dikemukakan bahwa pada proses pencapan tekstil, pengental merupakan media pengantar zat warna yang memiliki persyaratan antara lain harus tidak berwarna atau tidak mewarnai kain dan harus hilang pada proses pencucian.

METODA PENELITIAN

Bahan

Tongkol jagung bubuk (MR < 5%), natrium hidroksida teknis (bentuk kripik), natrium monoklorasetat p.a (anhidros), isopropil alkohol teknis, metanol teknis, kain kapas 100%, zat warna reaktif jenis monokloro triasina (3 warna dasar) dan zat-zat pembantunya, serta CMC komersil teknis yang diperoleh di pasaran dengan derajat substitusi (DS) sebesar 1,08 (diuji dengan cara titrasi).⁶

Peralatan

Oven, alat penggiling, penyaring Buchner, *shaker*, *screen printing* dan rakel, stenter serta peralatan uji yaitu : FTIR spectrometer merek Perkin Elmer, Viscometer merk Brookfield, Chromameter merek Minolta, Stiffness Tester dan Lounder O-Meter.

Prosedur

Proses pembuatan CMC t.j dimulai dengan tahap awal yaitu pemotongan tongkol jagung kering menjadi bentuk potongan kecil-kecil, kemudian digiling menjadi bentuk tepung menggunakan mesin penggiling. Selanjutnya dilakukan pembuatan CMC meliputi beberapa tahapan proses yaitu :^{6,7} Proses delignifikasi, alkalisasi, karboksimetilasi, pemurnian CMC, penetralan, penyaringan dan pengeringan. Dalam percobaan ini diawali dengan melakukan proses pemurnian awal dari tepung tongkol jagung yang dilakukan dalam air pada suhu 100°C. Percobaan dilakukan dalam 4 variasi proses untuk mendapatkan kondisi optimum hasil CMC t.j, seperti tercantum pada Tabel 2 dan diagram alir percobaan (Gambar 3).

Proses Pencapan

Untuk membuktikan CMC dari limbah tongkol jagung dapat digunakan sebagai media pada proses pencapan, maka dilakukan pencapan pada kain kapas putih dengan pengental CMC tersebut. Dilakukan pula pencapan dengan pengental CMC komersil sebagai pembandingan (standar). Resep

pencapan disajikan pada Tabel 3. Metode fiksasi yang digunakan dengan udara panas (*curing*) pada suhu 130°C selama 10 menit.

Tabel 2. Tahapan Proses Pembuatan CMC t.j

Tahapan Proses	Variasi I	Variasi II	Variasi III	Variasi IV
Pemurnian Awal			-	-
Delignifikasi		-		-
Alkalisasi				
Karboksimetilasi				
Pemurnian CMC				
Penetrasi				
Pengeringan				

Keterangan : = tahapan proses yang dilakukan
- = tidak dilakukan

Tabel 3. Resep Pencapan Zat Warna Reaktif Jenis Monokloro Triasina

Zat-zat yang digunakan	Banyaknya (g)
Zw. Reaktif (biru, merah, kuning)	40
Urea	50
Na ₂ CO ₃	10
CMC t.j 16,5%	800
Air	100
Total	1.000

Pengujian :

FTIR (Fourier Transform Infra Red), viskositas (SNI 06-4558-1998), beda Warna (Alat Chromameter), tahan luntur warna terhadap : pencucian (SNI 08-0285-98), gosokan (SNI 08-0288-98), keringat (SNI 08-087-96) dan sinar (SNI 08-0289-89), kekakuan kain (SNI 08-0314-89), derajat substitusi (cara titrasi⁶), dan migrasi zat warna.

Derajat substitusi dilakukan dengan cara titrasi dan hasilnya dihitung dengan menggunakan persamaan berikut:⁶

$$A = \frac{BC-DF}{E} \dots \dots (1)$$

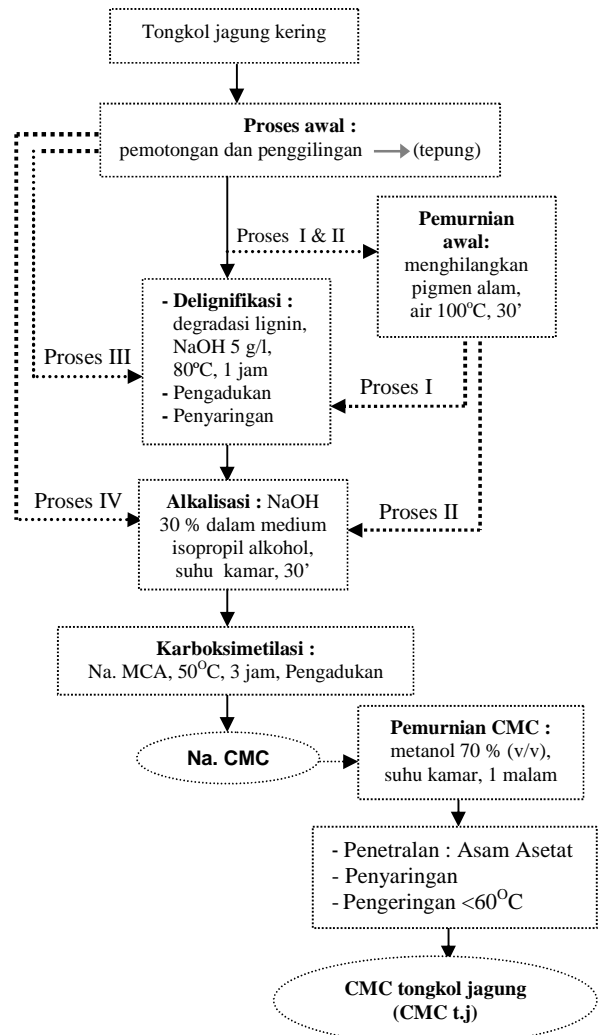
$$DS = \frac{0,162 \times A}{1-(0,058 \times A)} \dots \dots (2)$$

Keterangan :

- A = mili-ekivalen asam yang dikonsumsi per gram sampel percobaan
B = volume NaOH yang ditambahkan
C = konsentrasi NaOH yang ditambahkan (dalam normalitas)
D = volume HCl terkonsumsi
E = konsentrasi HCl yang digunakan (dalam normalitas)
F = gram sampel percobaan
162 = berat molekul unit anhidro glukosa
58 = *net increment* dalam unit anhidro glukosa untuk setiap gugus karboksimetil yang tersubstitusi

Uji migrasi dilakukan dengan cara pencapan zat warna reaktif menggunakan pengental CMC t.j dan

CMC komersil (standar) pada kasa bermotif standar yaitu lingkaran diameter 12,5 cm dan dalam lingkaran tersebut terdapat beberapa motif lingkaran dengan diameter yang semakin kecil. Jarak antar motif yang tertutup oleh pasta zat warna diukur, kemudian dihitung persentase migrasi zat warna keluar motif dengan membandingkan antara penggunaan CMC t.j dengan CMC komersil.



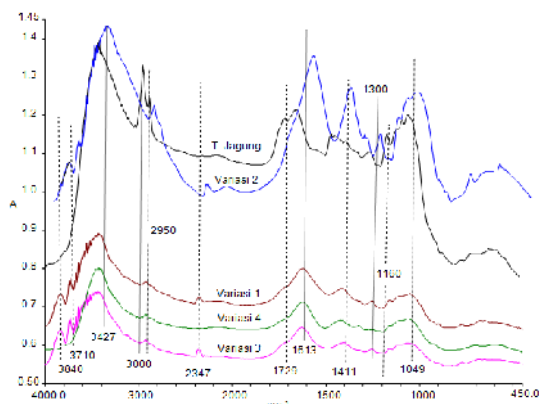
Gambar 4. Diagram Alir Percobaan

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa Gugus Fungsi

Proses karboksimetilasi limbah tongkol jagung dalam penelitian ini menghasilkan natrium karboksimetilselulosa (CMC t.j) yaitu salah satu derivat selulosa sebagai hasil reaksi antara alkali selulosa dalam natrium monoklorasetat. Setiap unit anhidro glukosa dari selulosa mengandung 3 gugus hidroksil yaitu 1 primer dan 2 sekunder yang dapat disubstitusi gugus karboksimetil sepanjang rantai secara tidak teratur yaitu sebagian primer dan sebagian sekunder. Proses esterifikasi (karboksimetilasi) dapat dibuktikan dari analisa

gugus fungsi pada kurva FTIR dan reaksi yang terjadi seperti terlihat pada Gambar 5.



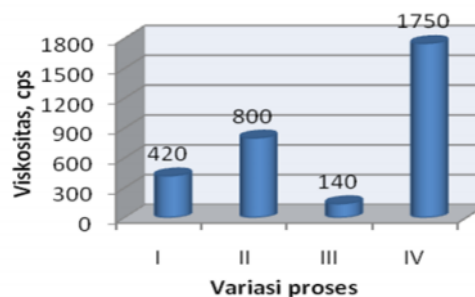
Gambar 5. Kurva FTIR CMC t.j

Telah dikemukakan bahwa setiap unit anhidro glukosa ($C_6H_{10}O_5$) pada struktur selulosa memiliki 3 gugus hidroksi yang secara teori dapat diganti oleh gugus karboksil ($C=O$) pada proses karboksimetilasi, sehingga susunannya akan berubah. Hal ini terbukti adanya puncak pada bilangan gelombang sekitar 1613 cm^{-1} , 1411 cm^{-1} , dan 1049 cm^{-1} baik pada variasi proses I, II, III maupun IV yaitu gugus karboksimetil yang disubstitusi menjadi COO^- , $-CH_2$ dan dari $C=O$ dalam bentuk garam Na. Gugus fungsi OH juga sangat kuat pada bilangan gelombang 3427 cm^{-1} , gugus hidrokarbon ($C-H$) pada bilangan gelombang sekitar 2950 cm^{-1} , OH vibrasi pada 1300 cm^{-1} dan gugus eter ($-O-$) sangat kuat pada 1049 cm^{-1} .

Pada bilangan gelombang 1729 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , dan 3000 cm^{-1} , terdapat puncak pada kurva tongkol jagung awal, sedangkan puncak-puncak tersebut tidak tampak pada CMC t.j, baik pada variasi proses I, II, III maupun IV. Hal ini dapat dijelaskan bahwa puncak-puncak pada bilangan tersebut yang merupakan gugus ester, eter dan gugus metil yang terkandung dalam hemiselulosa dan lignin tampak terabsorpsi oleh infra merah pada kurva tongkol jagung awal. Seperti diketahui bahwa pada tongkol jagung mengandung lignin dan hemiselulosa (Tabel 1). Proses delignifikasi dan atau alkalisasi pada suhu tinggi dimungkinkan akan mendegradasi senyawa tersebut, sehingga akan memutuskan ikatan ester dari hemiselulosa dengan selulosa dan melarutkan lignin yang merupakan fenil propanol yang saling berhubungan melalui ikatan eter. Selain itu akan memecah cincin aromatik dan membentuk grup karbonil baru.¹⁴ Hal tersebut yang menyebabkan puncak pada bilangan-bilangan gelombang tersebut hilang.

Viskositas

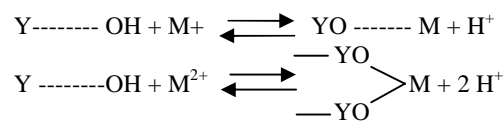
Hasil uji viskositas CMC t.j pada variasi proses I, II, III dan IV yaitu pada konsentrasi 16,5 % seperti disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Viskositas CMC t.j

Dari variasi proses tersebut diketahui bahwa viskositas tertinggi diperoleh pada variasi proses IV yaitu sebesar 1750 cps, selanjutnya berturut-turut variasi II, I dan terendah III. Variasi IV merupakan proses yang paling singkat yaitu tidak melalui pemurnian awal dan delignifikasi. Proses pemurnian awal dimaksud untuk menghilangkan pigmen alam berwarna kuning dari tepung tongkol jagung (xantofil dan karotenoid) yang kemungkinan dapat mempengaruhi zat warna pada proses pencapan. Sedangkan proses delignifikasi dimaksudkan untuk mengekstraksi lignin dan hemiselulosa yang terkandung dalam tepung tongkol jagung agar diperoleh kandungan selulosa murni. Dengan hilangnya lignin dan hemiselulosa dimungkinkan proses karboksimetilasi akan lebih sempurna. Namun ternyata bahwa tanpa ke dua proses tersebut justru memberikan hasil terbaik ditinjau dari hasil uji viskositas dan hasil pencapan. Viskositas yang dihasilkan oleh proses IV masih memenuhi persyaratan sebagai pasta cap zat warna reaktif dengan rentang 1500-2500 cps.¹³ Hasil terbaik yang diperoleh dengan proses IV ini dapat disebabkan oleh beberapa hal sebagai berikut :

Struktur kimia tongkol jagung terdiri dari selulosa, hemiselulosa dan lignoselulosa. Hemiselulosa merupakan polisakarida yaitu polimer heterogen dari pentosa (xilosa, arabinosa), heksosa (manosa, galaktosa) dan gula, yang membentuk rantai pendek terorientasi dalam molekul selulosa dan bersifat amorf.^{15,17} Senyawa ini mengisi ruang di antara fibril selulosa. Hemiselulosa maupun selulosa berpotensi cukup besar sebagai penyerap (hidrofil) karena adanya gugus OH yang dapat berinteraksi dengan komponen adsorbat, menyebabkan terjadinya sifat polar pada adsorben tersebut. Mekanisme serapan yang terjadi antara gugus $-OH$ yang terikat pada permukaan dengan ion logam yang bermuatan positif (kation) merupakan mekanisme pertukaran ion seperti digambarkan sebagai berikut :¹⁶



Keterangan : M^+ dan M^{2+} adalah ion logam,
 - OH : gugus hidroksil
 - Y : matriks tempat gugus $-OH$ terikat

Interaksi antara gugus OH dengan ion logam juga memungkinkan melalui mekanisme pembentukan kompleks koordinasi karena atom oksigen (O) pada gugus OH mempunyai pasangan elektron bebas, sedangkan ion logam mempunyai orbital d kosong. Pasangan elektron bebas tersebut akan menempati orbital kosong yang dimiliki oleh ion logam, sehingga terbentuk suatu senyawa. Dengan demikian maka pada proses pembuatan CMC t.j tanpa proses delignifikasi, pada saat proses karboksimetilasi dengan mereaksikan natrium monoklorasetat memungkinkan terbentuknya senyawa yang lebih kompleks (Gambar 2 persamaan reaksi 1 dan 2), baik terjadi ikatan dengan gugus OH pada selulosa maupun pada hemiselulosa. Pada reaksi 3 terbentuk hasil samping berupa natrium glikolat dan natrium klorida yang dapat dihilangkan pada proses berikutnya yaitu pemurnian CMC dengan metanol dan penetralan dengan asam asetat.

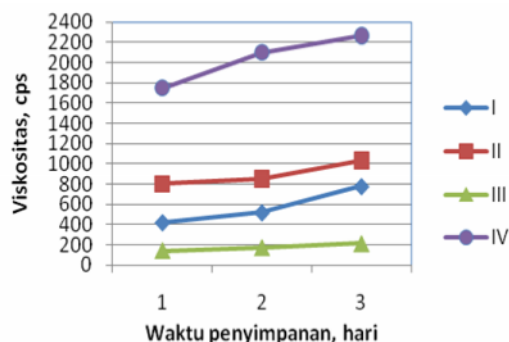
Pada variasi proses I yaitu dengan perlakuan pemurnian awal dan delignifikasi, dihasilkan CMC t.j yang banyak terdapat serat-serat dan agak encer. Dengan terdegradasinya hemiselulosa dan lignin pada proses delignifikasi akan mengakibatkan berkurangnya ikatan karboksimetil pada proses karboksimetilasi. Hal ini telah dikemukakan di atas bahwa hemiselulosa mengandung gugus-gugus OH yang berpotensi mengadakan reaksi karboksimetilasi.^{14,17} Adapun lignin merupakan molekul kompleks yang tersusun dari unit fenil propana dengan rantai pendek yang bersifat non kristalin dan secara kovalen terikat pada hemiselulosa dan selulosa melalui ikatan ester dan eter dalam struktur tiga dimensi. Lignin akan terhidrolisa pada proses delignifikasi dengan NaOH yang diawali difusi lignin dalam larutan alkali, kemudian akan terjadi pelepasan ikatan silang yang membuat lignin lebih mudah larut dalam alkali.⁸ Selain itu lignin bersifat gel dan hidrofob yang merupakan perekat dari gugus-gugus selulosa, sehingga dengan hilangnya lignin pada proses delignifikasi akan mengakibatkan larutan CMC t.j menjadi encer. Dimungkinkan pula derajat polimerisasi struktur CMC t.j menjadi pendek akibat perlakuan pemurnian awal dan delignifikasi, karena derajat polimerisasi CMC menunjukkan daya pengentalannya, semakin panjang rantai molekulnya dari rata-rata atau derajat polimerisasi semakin tinggi, maka larutannya semakin kental.⁵

Pada variasi proses II yaitu tidak melalui proses delignifikasi tetapi dengan pemurnian awal dalam air pada suhu 100°C terbentuk CMC t.j yang banyak terdapat gumpalan-gumpalan gel, sehingga sulit dilarutkan dalam air. Hal ini kemungkinan pada proses karboksimetilasi reaksi yang terjadi tidak homogen atau keseragaman substitusi gugus karboksimetil relatif rendah yang menyebabkan terjadinya gumpalan-gumpalan (pengaruh *Thixotropy*).

Pada variasi proses III yaitu tidak melalui pemurnian awal tetapi dengan proses delignifikasi, maka viskositas CMC tongkol jagung yang terbentuk

paling rendah diantara ke 4 variasi proses, sehingga pada proses pencapan hasilnya tidak baik.

Untuk mengetahui kestabilan viskositas CMC t.j pada variasi proses I, II, III maupun IV masing-masing pada konsentrasi awal yang sama (16,5%), pengental tersebut disimpan selama 3 hari (ditutup) dan menunjukkan viskositas yang meningkat seperti disajikan pada Gambar 6. Untuk variasi proses IV peningkatan viskositasnya paling tinggi dibandingkan variasi proses lainnya.

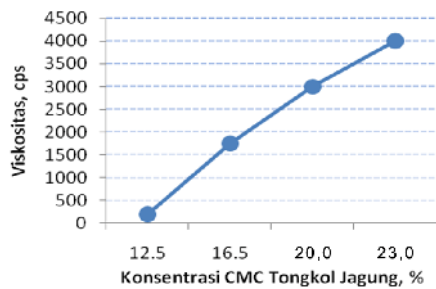


Gambar 7. Viskositas CMC Tongkol Jagung

Selain itu, percobaan proses pencapan dengan CMC t.j variasi I, II dan III tidak memberikan hasil yang baik. Dari pengamatan ketajaman motif hasil pencapan pada kain kapas dengan zat warna reaktif diketahui bahwa dengan pengental CMC t.j pada variasi proses I, II dan III tidak memenuhi syarat sebagai pengental tekstil. Hal ini disebabkan viskositasnya relatif rendah, tidak mempunyai daya rekat yang baik dan tidak dapat memegang zat warna untuk berdifusi ke dalam serat, sehingga terjadi migrasi warna ke sekeliling motif. Adapun pengental pada variasi IV memenuhi syarat untuk proses pencapan, sehingga percobaan proses pencapan hanya dilakukan dengan menggunakan CMC t.j pada kondisi optimum tersebut (variasi IV).

Apabila dibandingkan dengan CMC komersil, maka CMC t.j yang dihasilkan dalam penelitian ini (pada kondisi optimum) viskositasnya masih relatif rendah. Viskositas CMC tersebut pada konsentrasi 16,5% sebesar 1750 cps, sedangkan CMC komersil pada viskositas yang sama hanya memerlukan 2,1%. Hal ini disebabkan kandungan selulosa pada tongkol jagung relatif rendah dan banyak mengandung serat-serat (bahan padat) yang kemungkinan merupakan selulosa yang tidak tersubstitusi pada proses karboksimetilasi, sehingga dapat mempengaruhi viskositas. Namun penggunaan CMC t.j untuk proses pencapan masih memenuhi persyaratan sebagai pengental pada proses pencapan kasa datar (*flat screen printing*) karena memiliki viskositas yang berada dalam rentang 1500-2500 cps.¹³

Pada Gambar 8 disajikan pengaruh konsentrasi CMC t.j pada kondisi optimal (variasi IV) terhadap viskositas. Semakin meningkat konsentrasi CMC t.j, maka diperoleh viskositas yang semakin tinggi. Pada konsentrasi 23,0%, viskositas CMC dapat mencapai 4000 cps.



Gambar 8. Viskositas CMC t.j pada Variasi Konsentrasi

Derajat Substitusi (DS)

Hasil uji derajat substitusi (DS) CMC t.j pada kondisi optimum dengan cara titrasi diperoleh :

- DS CMC t.j = 0,55
- DS CMC komersil = 1,08.

Seperti diketahui bahwa salah satu CMC komersil yang diproduksi di pasar (jenis polimer *anionic water soluble*) mempunyai nilai DS pada tipe tertinggi (*high grade*) dengan rentang 1,15 - 1,45. Tipe tersebut sesuai dengan penggunaannya dan bergantung dari viskositas, ukuran partikel CMC serta parameter lainnya.³ Tipe CMC yang paling banyak digunakan mempunyai DS berkisar 0,7, sedangkan untuk industri farmasi dan makanan perlu digunakan CMC dengan DS 0,9 - 1,2. Apabila DS < 0,4, maka CMC akan mudah mengembang (*swelling*) dan bila > 0,4 akan larut dengan baik dalam air dan sifat higroskopisnya akan meningkat dengan meningkatnya nilai DS.⁶ Semakin tinggi DS tentunya kompatibilitasnya dengan zat warna dan zat-zat pembantu dalam proses pencapan akan semakin baik. DS sangat berkaitan dengan derajat polimerisasi CMC dan keseragaman substitusi. Nilai DS CMC t.j yaitu 0,55 relatif cukup baik, walaupun masih memerlukan konsentrasi relatif tinggi (16,5%) untuk digunakan pada proses pencapan dibandingkan dengan CMC komersil.

Hasil Pencapan Pada Kain Kapas Pencapan Blangko

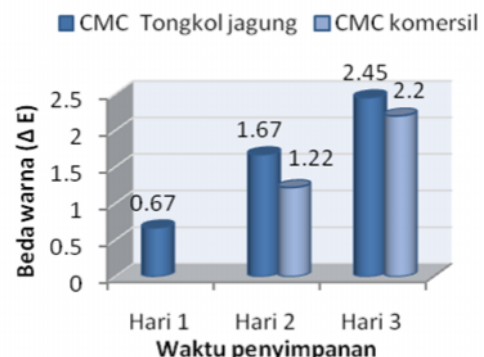
Untuk mengetahui pengaruh warna pada penggunaan pengental CMC t.j terhadap hasil pencapan, maka dilakukan pencapan blangko yaitu pencapan dengan pengental saja tanpa zat warna pada kain kapas putih. Proses dilakukan seperti prosedur pencapan dengan zat warna reaktif dan setelah fiksasi, pencucian dan pengeringan, diamati penodaannya pada kain tersebut. Hasil pengujian menunjukkan bahwa penodaan pada kain putih terhadap pengental CMC t.j memberikan nilai 4 - 5 sesuai skala penodaan (*AATCC Staining Scale*), artinya memberikan nilai baik atau hampir tidak ternodai pada kain kapas. Oleh karena itu CMC tersebut dapat digunakan sebagai pengental pada proses pencapan. Dari hasil tersebut maka proses pemurnian awal yang dimaksudkan untuk menghilangkan pigmen warna pada tepung tongkol jagung tidak diperlukan, karena kemungkinan pigmen tersebut sudah terdegradasi pada proses delignifikasi dan atau alkalisasi.

Pencapan dengan Zat Warna Reaktif

Proses pencapan menggunakan pengental CMC t.j (kondisi optimum) sebagai media pasta cap dilakukan dengan zat warna reaktif dengan gugus reaktif monokloro triasina (warna biru, merah dan kuning) pada kain kapas putih. Penggunaan CMC t.j pada konsentrasi 16,5% dengan viskositas 1750 cps dan sebagai pembanding digunakan 2,1% CMC komersil pada viskositas yang sama. Hasilnya memberikan kain cap yang baik dengan motif warna yang tajam, karena mempunyai viskositas yang memenuhi syarat, tidak mempengaruhi arah warna dari zat warna yang digunakan, dapat mengikat air dengan baik, sehingga dapat menghindari migrasi zat warna keluar motif yang dibuktikan dari hasil uji migrasi zat warna.

Perbedaan warna (ΔE) yang diperoleh pada penggunaan CMC t.j terhadap CMC komersil relatif kecil, yaitu < 1 (ΔE untuk biru, merah, dan kuning, masing-masing 0,67; 0,82; dan 0,98) atau dengan skala perubahan warna (*AATCC Grey scale*) menunjukkan nilai 4 - 5 (katagori baik). Berarti bahwa warna hasil pencapan tersebut relatif sama dengan pencapan menggunakan CMC komersil atau tidak terjadi perbedaan warna. Dengan demikian CMC t.j dapat difungsikan sebagai pengental pada proses pencapan, walaupun masih memerlukan konsentrasi relatif tinggi. Perbedaan warna yang kecil tersebut disebabkan perbedaan DS yang mengakibatkan keseragaman substitusi (*Uniformity of Substitution*) dalam proses karboksimetilasi relatif lebih rendah. Bagian rantai molekul yang tidak tersubstitusi oleh karboksimetil masih berbentuk selulosa dan bagian ini akan kehilangan kekentalannya (*viscous*).

Setelah penyimpanan selama 3 hari, viskositas pengental CMC t.j (kondisi optimum) maupun CMC komersil menunjukkan peningkatan seperti terlihat pada Gambar 7. Namun untuk pemakaian sebagai media pencapan terjadi penurunan warna. Perbedaan warna (ΔE) pada penggunaan CMC t.j pada hari ke-2 dan ke-3 masing-masing adalah 1,67 dan 2,45 terhadap CMC t.j pada hari ke-1. Sedangkan CMC komersil pada hari ke-2 dan ke-3 menunjukkan beda warna masing-masing 1,22 dan 2,20 terhadap CMC komersil pada hari ke-1.



Gambar 9. Perbedaan Warna CMC t.j dengan CMC Komersil

Dari uji migrasi diperoleh hasil pengukuran migrasi rata-rata sebesar 2,5%. Berdasarkan perhitungan statistik terhadap nilai-nilai individu melalui analisa t-tes dengan tingkat kepercayaan 95%, dinyatakan bahwa nilai tersebut tidak berbeda atau memenuhi kriteria tidak terjadi migrasi zat warna.

Hasil uji ketahanan luntur warna terhadap pencucian, gosokan, keringat dan sinar pada kain yang telah dicap dengan zat warna reaktif jenis monoklor triasina dengan pasta cap menggunakan pengental CMC t.j disajikan pada Tabel 4 yang menunjukkan nilai relatif baik. Hal ini karena zat warna reaktif mempunyai gugus reaktif dengan sistem reaktif monoklor triasina yang dapat bereaksi dengan gugus hidroksil pada serat selulosa (kapas) dan mengadakan ikatan kovalen, sedangkan pengental CMC t.j dapat berfungsi sebagai media pengantar zat warna untuk dapat berdifusi ke dalam serat ataupun mikro fibril serat dan tidak bereaksi dengan zat warna yang telah dibuktikan dari hasil uji beda warna terhadap penggunaan CMC komersil. Selain itu dapat dihilangkan pada proses pencucian.

Tabel 4. Tahan Luntur Warna Hasil Pencapan zw. Reaktif jenis Monokloro Triasina dengan Pengental CMC t.j pada Kain Kapas

Tahan Luntur Warna terhadap :	Warna		
	Biru	Merah	Kuning
1. Pencucian :			
-Perubahan warna	4-5	4-5	4-5
-Penodaan warna	4	4	4
2. Gosokan			
- Kering	4-5	4-5	4-5
- Basah	4	4	4
3. Keringat			
-Perubahan warna	4-5	4-5	4
-Penodaan warna	3-4	3-4	3-4
4. Sinar	4	4	4

Keterangan :

Hasil tahan luntur di atas sesuai dengan pembandingnya (CMC komersil)

Kekakuan Kain

Pada Tabel 5 disajikan hasil uji kekakuan kain setelah proses pencapan. Pada tabel tersebut terlihat bahwa nilai kekakuan kain rata-rata yang telah dicap dinyatakan tidak berbeda dengan kain tanpa dicap (blangko), yang dihitung berdasarkan analisa statistik t.test. Hal ini menunjukkan bahwa pengental CMC t.j berhasil menjadi media pengantar zat warna untuk dapat berdifusi ke dalam serat dan tidak menempel pada kain serta mudah dihilangkan pada proses pencucian setelah proses fiksasi, sehingga tidak mengakibatkan kain menjadi getas dan kaku. Selain itu lapisan film yang terbentuk memiliki fleksibilitas, tidak kaku setelah kering dan terbukti dapat meningkatkan daya adesi zat warna yang belum terfiksasi dalam serat.

Tabel 5. Hasil Uji Kekakuan Kain Hasil Pencapan

Kain hasil pencapan dengan pengental :	Kekakuan Kain, mg.cm
CMC t.j	11,30
CMC komersil	12,00
Kain blangko	10,65

KESIMPULAN

Pembuatan pengental CMC limbah tongkol jagung berhasil dilakukan dengan mengkonversikan selulosa pada tongkol jagung menjadi CMC melalui proses esterifikasi dengan natrium monoklorasetat dan natrium hidroksida. Reaksi karboksimetilasi dapat dibuktikan dari kurva FTIR dengan adanya gugus fungsi dari CMC t.j.

Kondisi optimal proses (variasi IV) dilakukan tanpa pemurnian awal dan delignifikasi dengan hasil uji: derajat substitusi (DS) 0,55, viskositas 1750 cps pada konsentrasi 16,5%, dan penggunaannya sebagai pengental dalam proses pencapan menggunakan kasa datar (*flat screen printing*) memberikan hasil yang baik, tidak menodai kain putih, mudah dihilangkan dalam proses pencucian, tidak terjadi migrasi warna keluar motif serta tidak merubah arah warna dari zat warna yang digunakan. Walaupun dibandingkan CMC komersil pada viskositas yang sama (1750 cps) hanya diperlukan 2,1%, namun menghasilkan ketuaan warna relatif sama ($E < 1$).

Hasil uji ketahanan luntur warna terhadap pencucian, gosokan, keringat dan sinar pada kain kapas hasil pencapan dengan zat warna reaktif jenis monoklor triasina dengan media pengental CMC t.j (pada kondisi optimum) menunjukkan nilai baik. Demikian juga kekakuan kain relatif tidak berbeda dengan kain tanpa dicap.

SARAN

Pembuatan CMC dari limbah tongkol jagung menghasilkan DS 0,55, namun masih dapat difungsikan untuk proses pencapan walaupun dengan konsentrasi relatif tinggi dibandingkan CMC komersil. Untuk itu perlu diupayakan dengan penelitian lanjut untuk menghasilkan CMC tongkol jagung dengan DS lebih ditingkatkan.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, (2011) Informasi Produk/Komoditi Unggulan, *Komoditi Jagung*, kominfoNewscenter.com/index.php.
- Suteu Daniela, Teodor Malutan and Doina Bilba, (2011), Agricultural Waste Corn Cob as a Sorbent for Removing Reactive Dye Orange 16: Equilibrium And Kinetic Study, *Cellulose Chemistry Technology*, 45(5-6).

- ³ Hoefler C Andrew., *Sodium Carboxymethyl Cellulose, Chemistry, Functionality, and Applications*, Food Ingredients Group, Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware 19808 , <http://www.herc.com/foodgums/index.htm>, diakses 18 Juli 2011.
- ⁴ Ismail N.M., A. Bono, A.C.R Valintinus, S. Nilus and L.M. Vhing, (2010), *Optimization of Reaction Conditions for Preparing Carboxymethyl Cellulose*, Journal of Applied Sciences, 10 (21).
- ⁵ Aqualon®, (1999), *Sodium Carboxymethyl Cellulose, Physical and Chemical Properties*, Hercules incorporated.
- ⁶ Bono A., P.H. Ying, F.Y. Yan, C.L. Muei, R. Sarbatly, D. Krishnaiah, (2009), *Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Palm Kernel Cake*, Adv. in Nat. Appl. Sci.,3(1).
- ⁷ Rachtanapun Pornchai, Rungsiri Suriyatem, (2009), *Value Added of Durian Husks: Synthesis of Carboxymethyl Cellulose from Durian Husk*, Final Report, Department of Packaging Technology, Agro-Industry, Chiang Mai University.
- ⁸ Ohkuma Moriya, (2001), et al., *Lignin degradation and roles of white rot fungi: Study on an Efficient Symbiotic System in Fungus-Growing Termites and its Application to Bioremediation*, Riken Review No. 42, : Focused on Ecomolecular Science Research.
- ⁹ Goyal Puja, Vineet Kumar, Pradeep Sharma, (2006), *Carboxymethylation of Tamarind kernel powder*, Science Direct Carbohydrate Polymer 69 (251 – 255).
- ¹⁰ Corey E. Scott , Alison L. Eldridge, *Comparison of carotenoid content in fresh, frozen and canned corn*, www.aseanfood.info/Articles/11014334.pdf, diakses 18 Juli 2011.
- ¹¹ Mathur, Atul & Paras Mal Sand, (2006), *Textile print-paste thickeners from Polysaccharides*, Science Tech Entrepreneur.
- ¹² Page Agnes et al, (2002), *Rheological Behavior of Coating Colors : Influence of Thickener*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 80.
- ¹³ Sunarto, (2008), *Teknik Pencelupan dan Pencapan*, Penerbit : Pusat Perbukuan Depdiknas.
- ¹⁴ Hebeish, A. El Halwagy, et al, (1992), *Technological Properties of Carboxymethyl Celluloses Derived from Flax Shaves*, American Dyestuff Reporter.
- ¹⁵ Heydarzadeh D., Najafpour and Nazari-Moghaddam, (2009), *Catalyst-Free Conversion of Alkali Cellulose to Fine Carboxymethyl Cellulose at Mild Conditions*, World Applied Sciences Journal 6 (4).
- ¹⁶ Reiterery A.,H.Lichteneggerz, S.Tscheggy and P.Fratzlk, (1999), *Experimental evidence for a mechanical function of the cellulose microfibril angle in wood cell walls*, Philosophical Magazine A, VoL. 79, NO. 9.
- ¹⁷ Ruzene Denise S. et al, (2008), *Hydrothermal Treatments of Corn Cob And Hemicelluloses Extraction*, Teixeira International Chemical and Biological Engineering Conference - CHEMPOR 2008, Braga, Portugal, September 4-6.